(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭59-93448

Mint. Cl.3	識別記号	庁内整理番号	❸公開 昭和59年(1984)5月29日
G 03 C 5/00		7267—2H	
G 02 B 1/10		8106—2H	発明の数 2
G 03 C 1/80		7267—2H	審査請求 未請求
G 03 F 7/00		7124—2H	
#H 01 L 21/30		6603—5 F	(全10頁)

匈反射防止コーティング

②特 願 昭58-179499

②出 願 昭58(1983)9月29日

優先権主張 **②1982年9月30日③米国(US)**

3)431798

⑦発 明 者 ジョン・ダブリユー・アーノル

۲

アメリカ合衆国ミズーリ州 (65 401) ローラ・フオーラムドラ イブ1811 の発 明 者 テリー・エル・ブリユーワー

アメリカ合衆国ミズーリ州 (65 401) ローラ・ルート 2 ポツク ス495

ス495

①出 願 人 ブリューワー・サイエンス・イ ンコーポレイテッド

> アメリカ合衆国ミズーリ州(65 401)ローラ・ノースワイ・ル

ーラルルート 5

邳代 理 人 弁理士 山下白

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 反射防止コーティング

2. 特許請求の範囲

なそして露光光線の放長において反射光の定常液(standing wave)効果を実質的に除去して基材中にきれいなシャープに定義されたエッチングされた構造を生成させるに有効な染料とベヒクルとの組合せを含有しているものであることを特徴とする、光石版印刷によつて集積回路エレメントを製造する方法。

- 2) 反射防止コーティングが提式エッチング性である前配特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3) 反射防止コーテイングが免式エッチング性である、前配特許請求の範囲第 1 項記載の方法。
- 4) 反射防止コーテイングがクルクミンおよび その誘導体およびその均等物、ピクシンおよ びその誘導体および均等物、クマリン誘導体 および均等物、および相当する有機ハロゲン 化、ヒドロキシル化およびカルボキシル化築

科およびそれらの組合せよりなる群の1種またはそれ以上である染料を含有している、前 記得許請求の範囲第1項記載の方法。

- 6) 前記特許請求の範囲第1項記載の方法により製造された集積回路エレメント。
- 7) 条種回路エレメントに適用しそしてホトレジストでコーティングした場合に固く結合し

_ a _

- 9) 染料がクルクミンおよびその誘導体および その均等物、ピクシンおよびその誘導体およ び均等物、クマリン誘導体および均等物およ び相当する有機ハロゲン化、ヒドロキシル化 およびカルポキシル化染料およびそれらの組 合せよりなる鉀の1種またはそれ以上である 前配等許勝求の範囲第7項配載の反射防止コ ーテイング。
- 10) ベヒクルが容易に可器性のポリアミン酸重合体および共重合体および均等な重合体、水器性銀合体をよび共重合体、二酸化磁費の重合体および共重合体、ハロゲン化置合体および共重合体、ポリアセタールおよびアセタール共重合体およびαー置換重合体、および相当するプラズマ分解性重合体およびそれらの組合せ物よりなる神の1種またはそれ以上である前に特許療水の範囲第7項記載の反射防

8) 溶媒が低表面(界面)エネルギーを有する アルコール、芳香族炭化水素、ケトンおよび エステル溶媒およびその組合せよりなる群の 1 御またはそれ以上である、前記特許訓求の 範囲第7項記載の反射防止コーテイング物質。

- 4 -

止コーティング。

3.発明の詳細な説明

本発明は反射防止コーテイング、 特に光石版 印刷法によつて無積 回路 成分を生成させるに有 用な反射防止コーテイングに関する。

を製造することはできない。

この人為的欠陥を除外さたは減少させること

- 7 --

第 1 図は像形成可能な反射防止コーティング を使用する無積回路エレメントの製造のための プロセスフローシートを示している。

第2図は乾式エッチングを使用する改変され た工程段階を示している。 ができるならば集積回路チップの歩留りを上昇させて大なる効率のよさを与えそしてそのような物質の製造コストを減少させりることは明白である。

被近反射光により生ぜしめられる人為的欠陥を減少させる多数の試みが左されている。 とこに参照として包含されている米国特許第4,102,683 号明 翻音はそのような試みの→つを輸じている。 その他の議論は「IEEE Transactions on Electron Devicee」第28版第11号第1405~1410頁(1981)、「J.Applied Photographic Engineering」 第7巻第184~186頁(1981) および「Rodak '80 Interface」 1980年版第109~115 頁にみられる。

本発明者等は集状回路のための改善された光 石版印刷法、その中に使用するための改善され た反射防止性物質をよびそのような物質を使用

— a —

本発明は低い表面(界面)エネルギーを有す る一般的有機溶媒の使用を可能ならしめるべく 修正されそしてウェーファー表面に強固に結合 した薄いそして一定したコーティングを生成し **りる重合体構造物を使用している。適当を重合** 体および共重合体は、低い表面エネルギーを有 する溶媒例えばアルコール、芳容族炭化水素、 ケトンおよびエステル経媒により可発性のポリ アミン酸およびその均等物である。ポリアミン 敵重合体および共量台体はトルエンジアミン (キシリルジアミンおよびその他のアリールジ アミン)、脂肪族ジアミンおよび脂肪族または 芳香族側賴基を有する脂肪族または芳香族ジ無 水物の重合体でありりる。とれら重合体に関し てはコーテイングをウェーファーに定着させる 続付け温度の変動に対してその速度があまり敏 感ではないが故に、これら物質は例えば反射防

止層の現像速度の制御に対してより有効な制御を与える。これらジアミン無水物また、 集務 回路の製造に使用される表面をより均一に、 より少い欠陥をもつてより良好な接着性を これはこれら表面に対してより良好な接着性を でしている。 とれら残役は容易に除去されるからである。

4.4'・オキンジアニリンとベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物およびピロメリット酸ジ無水物の重合体を包含した反射防止コーテイングを生成させることは以前に試みられた。しかしながらこれら物質は満足すべき反射防止コーティングの生成においては有効ではなかつた。これらボリイミド前駆体に対する標準容媒は大

-11-

全ウェーファー表面をコーテイングおよび平面 化させる。本発明の反射防止層におけるその他 の改良点は層中の水溶性成分の任意的な包含で ある。これら成分は例えばボリビニルピロリジ ノンおよび相当する貮合体である。水溶性成分 は続付け条件例えば温度の変動により導入され る反射防止層の除去速度の変動を軽波する。

 たる製面エネルギーを有してむり、そして小さ な凹部中には入つていかず、その結果集積回路 の多くの部分が基材の形状変化の故にコーティ ングされずに残される。これらの以前に試みら れた物質に対して必要な伝統的器媒は高度に概 性の脊媒例えばN-メチルピロリジノン、ジメ チルホルムアミドおよびジメチルスルホキサイ ドであつた。前記のポリアミン酸の溶解に必要 とされるこれら解媒は非常に高い袋面エネルギ ーを有しており、その結果集役国路チップに→ 般的な小さな凹部または癖はコーテイングされ ない。そのような高い装面エネルギーを有する とれら高度に極性の器媒を除外するかまたはそ の比率を大きく波少させそして低表面エネルギ 一格媒例えばアルコール、芳香族炭化水素、ケ トンまたはエステル器媒に可器性の系を利用す るととによつて脅液の表面エネルギーは減少し、

-12-

ができる。との組合せは迅速なそして一貫した 像形成を可能ならしめる。コーテイング溶媒中 での染料の優れた靜解性および染料の強い吸収 は非常に得いコーティングの使用を可能ならし める。他の染料を使用して試みられたコーティ ングは大なる敗光保数を有していなかつた。す なわちそれらは染料1分子当り多くの光は吸収 せず、またはそれらは多くの染料に関して共通 の問題であるようにコーテイングに使用される 有機器鉄中に充分に可器性ではなかつた。染料 の限られた帮解性の故に、本質的にすべての反 射された光を吸収させるに充分なだけコーティ ングすることができず、そして例えば定常彼の ようなその効果がホトレジスト中にまだ存在し ていた。火化以前の染料・ベヒクル租合せは本 発明の場合のように像形成可能な機を生成させ ることに対して有効ではなかつた。像形成可能

特開昭59-93448 (5)

な網を生成させようというではないまでのはみはましたいりで、 のではいるコーティング中の欠なを与えたではできない。 でではないないないではないないではないないではないないではないないではないないではないないではないないではないないではないないではないないではないないであるといいではないであるいはないではない。 などはいましてはないではないではないではないではないではないではないであるというではないではないであるいはないであるいはないできない。

本発明の反射防止コーティングはピクシン (ペにの木抽出物)またはその他の相当する時 導体例えばノルピクシンの反射防止層への任意 の添加により更に有効とすることができる。 ク ルクミン誘導体のようにこれら染料はホトレジ

-15-

物質の第3の船)の使用が試みられた。ホトレジストをエッチングしそして発金にかまたはほとんど除去する2 横使用来もまた試みられた。 この第2の方法にかいては、下にある平面化作用層がホトレジストの同時的エッチングを阻止するに充分な程に迅速にはエッチングしない。

本発明の乾式エッチング可能な反射防止コーテイングはウエーフアーの接面を平面化させそしてホトレジストを通過した光を吸収する比較的厚い低合体層である。中間のエッチング抵抗層は必要とされない。その建由は光吸収性平面化作用層はパターン形成されたホトレジスト層の有意な損失なしに乾式法で非常に迅速に除去されるからである。

この迅速エッチング反射防止層は前記染料 および 進合体を使用し うる。 この 進合体としては 二酸化硫黄の共進合体例えばポリ(ネオペンチル

ストの鍵光されるスペクトル領域で強く吸収する。 これら 染料はまた レジスト 現像液により容易に除去されそしてこれ 5 染料のカルボン 像 おおびその他の 特性は 焼付け 想度の変化による 反射的止層の除去 速度の変動を 減少させる。

~ 1 6 —

スルホン)、ポリブテン・1 - スルホン、ハロ ゲン化重合体および共産合体例をはポリ(ビニ リデンクロリド・ピニルアセテート)、ポリ(エ ピクロロヒドリン)、塩素化ポリエチレン、臭 素化および塩素化ポリイソブチレン、ハロゲン 化アクリレートおよびメタクリレートおよび共 **東合体、ポリアセタールおよびアセタール共産** 合体、およびα・置換度合体例をピメチルメタ クリレートおよびメチルアクリロニトリル、お よび相当する度合体があげられる。染料は適当 な吸収能を有しそして乾式法により容易に除去 される任意の可容性染料または染料組合せてあ りがうる。例えばクマリンおよびその構造体や よび相当するハロゲン化染料を使用できそして とれはまた像形成可能な反射防止層を形成させ るのに有効である。乾式エッチング像形成性反 射防止コーテイングは歩留りを低下させそして

特限昭59-93448 (6)

コストを上昇させるような余計な処理段階を加 えることなく、形状の制御に有意の進歩を加え る。本発明はホトレジスト材料をよび装置と相 容できる。

れ以外のことは当技術分野に既知のようにして 実施することができる。フィルムは標準ホトレ ジストクリーンアップ法により除去することが できる。

本発明は以下の実施例を参照して更に理解されるがこれらは実施された多数の実験から説明の目的で選択包含されているものである。本発明により製造された像形成したウェーファーは常法により電子顕微値下で検査された。この検査は反射光により生ぜしめられた定常波効果が除去されていることを示した。

677 1

大の反射防止コーティング処方すなわち
ポリ(プテンスルホン) 8.0 C 重量が
クマリン5 0.4 (エクサイトン社製品) 1.0 O 重量が
シクロペンタノン溶媒 残 量
を使用して標準スピンコーティング法によつて

スピニング包含する方法で使用して約500~ 40.000オングストロームのフイルム浮さを生 成させることがてきる。フイルムは例えば約 70℃~200℃の存在する架機回路工程と相容性 の温度で饶付けることができる。焼付けられた フイルムは当技術分野には既知のようにしてぉ トレジストでコーテイングしそして焼付ること がてきる。ホトレジスト厚さはそのプロセスに より要求されるものでありりる。これらの層を 次いで既知の櫻京された波長の光に第光させる。 フィルムは例えば約5秒~5分の間ホトレジス ト現像夜を使用して同時に現像することができ る。あるいはホトレジストを現像させそして下 にあるフイルムを短時間プラズマエッチングサ イクルで例えば酸菜プラズマ中でまたは約 5 秒 ~5分の間のその他の標準プラズマ法で除去す るととができる。条横回路エレメント工程のそ

- 20 -

3 インチアルミニウム・シリコンウエーフアー に反射防止コーテイングを 2.0 μ の平均厚さに コーテイングした。とのコーテイングしたウエ ーファーを140℃で60分間無付けしてコー テイングを優化させた。このコーテイングされ たウェーファーを冷却させ、そしてスピンコー ティングによつてホトレジスト(シップレー AZ 1570)でコーテイングした。このホトレジ ストを95℃で30分飾付けるととによつて硬 化させた。製造されたウエーファーをテスト解 像パターンおよびコピルト (Cobilt)密着プリン ターを使用して像形成させた。像形成せしめら れたウエーファーを20秒間シップレー(Shipley) MF 312 現像装置を使用して浸漉現像させた。 鮮光ホトレジストは現像液により除去されそし てシャープなきれいな画像を生成した。反射防 止履を改業プラズマ(0.2トル、100ワント。

特開昭59-93448 (ア)

20秒)により除去した。一方未露光ホトレジストはその厚さをほとんど被少することなく残留した。アルミニウム基材中に面像をエッチングさせて無積回路層のシャープなパターンを生成させそして残存するホトレジストおよび反射防止コーティングを除去せしめた。

列 2

次の反射防止コーティング処方すなわち ポリ(ブテンスルホン) 6.00重量% ハロゲン化染料クマリン540A 1.00重量% シクロペンタノン解媒 残 部

を使用して標準スピンコーテイング法によつて 5 インチアルミニウム・シリコンウエーファー に反射防止コーテイングを 1.5 ×の平均厚さに コーテイングした。 このコーテイングしたウエ ーファーを 1 4 0 でで 6 0 分間焼付けしてコー テイングを硬化させた。 このコーテイングされ

- a s -

せしめた。

例 3

次の反射防止コーテイング処方すなわち ポリアミン酸(オキシアリリンおよび 4.4% ピロメリツト酸ジ無水物) クルクミン 3.5.6%

ピクシン スダンオレンジ G) (後配務媒中溶液) 0.45% シクロヘキサノン/N-メチル・2・ 残 部 ピロリドン(2:1)

を使用して標準スピンコーテイング法によつて
3 インチアルミニウム・シリコンウエーフト
に反射防止コーティングを 2000オングストロ
ームの平均厚さでコーティングした。 このコー
ティングしたウエーファーを 1 4 8 ℃ で 3 0 分
開始付けてコーティングを硬化させた。 このコー
ティングされたウエーファーを冷却させそし
てスピンコーティングによつてホトレジスト

たりエーファーを冷却させそしてスピンコーテ イングによつてホトレジスト(シップレー A2 1370) でコーテイングした。このホトレジス トを95℃で30分幾付けて硬化させた。製造 されたウエーファーをテスト解像パターンおよ びコビルト密磨プリンターを使用して像形成さ せた。像形成せしめられたウエーファーを20 秒間 シップ レー AZ 350 現像装置を使用して浸 潰現像させた。解光ホトレジストは現像液によ り除去されそしてシャープなきれいな画像を生 成した。反射防止層を酸紫プラズマ(0.2トル、 100ワット、20秒)により除去した。一方 未露光ホトレジストはその厚さをほとんど減少 することなく残留した。アルミニウム基材中に 面像をエッチングして集積回路層のシャープを パターンを生成させ、そして欠いて残存するホ トレジストなよび反射防止コーテイングを除去

- 2 4 -

(シップレー AZ 1570)をコーティングした。
このホトレジストを90でで30分焼付けによって硬化させた。製造されたウエーファイングルトを90でで30分焼付けーモンスト解像ではいる。製造されたのでであるに、製造ででです。 像形成せしめた。像形成は現像した。像形成は現像した。 像形成は現像になった。 現像された 像形成り エーフスト を出たって 現像された 像形成り エーフ 横 像 を エルミニ ウム 中までを エッチング とせ で アルジスト および 反射防止コーティング を たん。

例 4

次の反射防止コーティング処方すなわち

- 2 5 -

特開昭59-93448 (8)

およびペンゾフェノンテトラカルポン酸 ジ無水物)	
クルクミン	3.56%
ピクシン	0.45%
スダンオレンジ G	0.45%
シクロヘキサノン/ N - メチル・2 - ピ ロリドン	残 部

ポリアミン酸(1.6 - ジアミノヘキサン

5 %

を使用して標準スピンコーテイング法によつて 3 インチンリコングストロームの平均で テイングを 1 8 0 0 オングストロームの アイングを 1 8 0 0 オングストロースの にコーテイングした。 こつかけけい グローファーを エーファーを保化させた。 このかー アイングを たって アース はせか コーレック たって アイングになって いっしい シート AZ 1 3 7 0)でコーテインがけて 便化 ストを 9 0 でで 3 0 分館付けて 便

現像および画像形成されたウエーファーをアルミニウム中までエンチングして集積回路層の

漁されたウエーフアーをテスト 解像パターンおよびコピルト密角プリンターを使用して像形成させた。像形成せしめられたウエーフアーを 50 秒間シップレー MF 312 現像装備を使用して設備現像した。像形成せしめられたホトレジストおよび反射防止層を現像被により除去しそしてシャープなきれいな跡像を生成させた。

例 5

次の反射防止コーティング処方すなわち

ポリアミン酸(オキシアニリンおよび 6.1% ピロメリツト酸ジ無水物)

クルクミン 5.3%

ポリピニルピロリドン(後記経媒中) 1%

シクロヘキサノン/N-メチル-2- 残 部 ピロリドン(2:1)

を使用して標準スピンコーテイング法によつて 5 インチアルミニウム・シリコンウエーファー に反射防止コーテイングを 5 0 0 0 オングストロ

-28

シャープなパターンを生成させ、そして幾存するホトレジストおよび反射防止コーテイングを 除去した。

670 6

次の反射防止コーティング処方すなわち

ボリアミン酸 (2,4 - ジアミノトルエン/ 5 % ペンプフエノンテトラカルボン酸ジ無水物)

クルクミン 5.5 6% ピクシン 7 0.4 5%

(後記密媒中溶液) スダンオレンジロ 0.45%

シクロへキサソン/N-メチル-2-ピロ 残 部 リドン(2:1)

を使用して標準スピンコーテイング法で 5 イン チアルミニウム・シリコンウエーフアーに反射 防止コーテイングを 2000オングストロームの 平均厚さにコーテイングした。 このコーテイン グレたウエーフアーを 1 6 0 ℃で 5 0 分間続付 けてコーティングを硬化させた。 このコーサイ

-30-

· 特開昭59-93448 (9)

現像された像形成ウェーフアーをアルミニウム中までエッチングさせて無額回路層のシャープなパターンを生成させそして残存するホトレジストおよび反射防止コーティングを除去した。例 7

次の皮射防止コーティング処方すなわち - 31-

密治プリンターを使用して像形成せしめた。像形成されたウエーフアーを20秒間シップレーMF 512現像装置を使用して含浸現像した。像形成されたホトレジストおよび反射防止層を現像により除去しそしてシャープなきれいな画像を生成せしめた。

本明細帯に開示された本発明の変形を本発明の精神から逸脱することなしになしりることを当業者は理解するであろう。本発明は本明細帯に開示された具体例により限定されるものではない。

4. 図面の簡単な説明

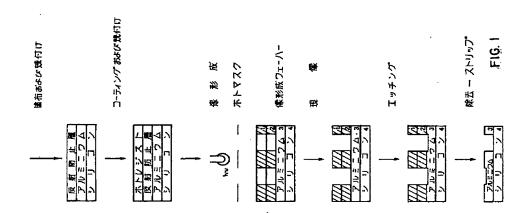
第1図は像形成可能な反射防止コーティングを使用する集積回路エレメントの製造のためのプロセスフローシートであり、そして第2図は 乾式エッチングを使用する改変された工程段階 を示すフローシートである。 ポリアミン関(2.4 - ジアミノトルエンを 5% よびベンゾフエノンテトラカルポン戦ジ無 水物)

ピクシン 0.45%

スダンオレンジ ほ 0.45%

を使用して標準スピンコーテイング法で3イン
ナシリコンウエーフーに反射防止コーティン
グを2000オングストロームの平均摩さにコーティングした。このコーティングでコーティングでは、このコーティングででは、このコーティングでは、カーカーを分から、このホトレジストででは、カーカーを分が付けて、製造されたウェーフーをテスト解像パターンをよびコークをでは、カーカーをテスト解像パターンをは、カーファーをテスト解像パターンをは、カーファーをデスト解像パターンをは、カーファーをデスト解像パターンをは、カーファーをでは、カーファーを使んといいません。

- 3 2 -



第1頁の続き ⑦発 明 者

者 スマリー・プンヤクムリアート アメリカ合衆国ミズーリ州 (65 401) ローラ・ナゴガミテラス2 41

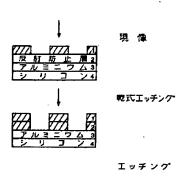


FIG. 2